

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 22 augustus 2001 onder nummer 1018797,
ten name van:

STAHL INTERNATIONAL B.V.

te Waalwijk

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor de bereiding van een coating, gecoat substraat, plakmiddel, film of vel",
en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

Rijswijk, 1 april 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,



Mw. D.L.M. Brouwer

B. v.d. I.E.

22 AUG. 2001

UITTREKSEL

De uitvinding beschrijft een werkwijze voor de bereiding van een coating, gecoat substraat, film of vel, bij welke werkwijze een coatingmengsel bestaande uit een reactief systeem met enerzijds een polyisocyanaat functionele, een polylketon functionele, een polyepoxide functionele, een polyanhydride functionele en/of een polycarbonaat functionele verbinding of polymeer en anderzijds een dispersie of fijngemalen poeder van een verbinding met een reactieve waterstof, welk mengsel niet of weinig reactief is bij kamertemperatuur, wordt aangebracht op een substraat onder oplevering van een met het coatingmengsel gecoat substraat, gevolgd door het tot reactiebrengen van de bovengenoemde verbindingen door verhogen van de temperatuur, waarbij de reactietemperatuur en de daarmee samenhangende reactiesnelheid naar behoefte wordt gereguleerd door het toevoegen van een additief aan het coatingmengsel, of aan een van de reactanten van het coatingmengsel voorafgaande aan de vermenging met de andere component. Volgens de uitvinding is er eventueel een tweede reactief systeem aanwezig en worden beide systemen in hoofdzaak sequentieel via een tweetrapsreactie tot reactie gebracht, waarbij tussen beide reactiestappen een vervorming in de coating wordt aangebracht. De uitvinding omvat tevens het verkregen product.

8/III

22 AUG. 2001

NL 44.958-Kp/hc

Werkwijze voor de bereiding van een coating, gecoat substraat, plakmiddel, film of vel.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een coating, gecoat substraat, plakmiddel, film of vel, op een aldus verkregen product en op een bekledingsmengsel ten gebruik bij de werkwi-
ze.

5

In de loop der jaren zijn er verscheidene methoden ontwikkeld voor het zoveel mogelijk oplosmiddelvrij toepassen van polyurethanen bij de bereiding van coatings, films, etc. Een overzicht van deze methoden is gegeven in de WO-0123451.

10 In die octrooiaanvraag is een uitvinding beschreven die een grote sprong voorwaarts gaf op het gebied van de ontwikkeling van systemen met een hoog vaste stof gehalte. Het betreft hier een werkwijze voor de bereiding van coatings, waarbij een mengsel van een polyisocyanaat-, polyepoxide-, polyanhy-
15 dride- of polyketonfunctionele verbinding en een verbinding met een reactieve waterstof, welk mengsel niet reactief is bij kamertemperatuur, wordt opgebracht op een substraat, waarna door verhogen van de temperatuur het mengsel bij 30-300°C uitreeageert. De verbinding met de reactieve waterstof
20 is een vaste stof die in het mengsel aanwezig is als fijnge-
malen poeder of als dispersie in een medium.

Een andere nieuwe methode op het gebied van de ont-
wikkeling van systemen met een hoog vaste stof gehalte is be-
schreven in de WO-123451. Het betreft hier een combinatie van
25 bovenstaand systeem en andere reactieve systemen.

Deze bekende systemen hebben het nadeel dat voor be-
paalde toepassingen een lagere reactietemperatuur vereist is,
terwijl bovendien de pot-life van het coatingmengsel lang ge-
noeg moet zijn. Een voorbeeld hiervan is de toepassing op
30 temperatuurgevoelige substraten, zoals leer. Weer andere toe-
passingen hebben het nadeel dat er een hogere reactietempera-
tuur gewenst is. Dit is bijvoorbeeld het geval bij een twee-
trapsreactie, waarbij voorkomen dient te worden dat de tweede
reactie vroegtijdig op gang komt.
35 EP-171015 beschrijft een methode om reacties tussen polyiso-

85

cyanaatverbindingen en aromatische diamines, of bij kamertemperatuur vaste alifatische diamines, te vertragen door deze te omhullen met een polymeerlaagje, met name met een polyurethaanlaagje, dat bij verhogen van de temperatuur smelt,
5 , waarna de diamine kan reageren. Een nadeel van deze uitvinding is dat het geen hydrazides betreft, waarvan bekend is dat ze extra sterke films geven en antivergelend werken. Bovendien is de reactietijd ook bij hogere temperaturen ca 1-2 uur en zelfs 1 tot 2 dagen, wat in de coatingindustrie veel
10 te lang is. Daarnaast hebben aromatische diamines het grote nadeel dat de daarmee gevormde polyurethaanfilms sterk vergelen en dat de diamines zelf mutageen en/of carcinogeen zijn.

De onderhavige uitvinding beoogt thans een werkwijze te verschaffen waarbij de bovengenoemde nadelen op doeltreffende wijze worden opgeheven.

Daartoe verschaft de onderhavige uitvinding een werkwijze voor de bereiding van een coating, gecoat substraat, plakmiddel, film, vel en dergelijke, bij welke werkwijze een coatingmengsel bestaande uit een reactief systeem van enerzijds een polyisocyanaat functionele, een polyketon functionele, een polyepoxide functionele, een polyanhydride functionele en/of een poly-cyclische-carbonaat functionele verbinding of polymeer en anderzijds een dispersie of fijnmalen poeder van een verbinding met een reactieve waterstof, welk mengsel niet of weinig reactief is bij kamertemperatuur, wordt aangebracht op een substraat onder oplevering van een met het coatingmengsel gecoat substraat, gevolgd door het tot reactiebrengen van de bovengenoemde verbindingen door verhogen van de temperatuur, met dien verstande, dat de reactietemperatuur en de daarmee samenhangende reactiesnelheid naar behoefte wordt gereguleerd door het toevoegen van een additief aan het coatingmengsel, of aan een van de reactanten van het coatingmengsel voorafgaande aan de vermenging met de andere component, en waarbij eventueel een ander reactiefsysteem aanwezig is en beide systemen in hoofdzaak sequentieel via een tweetrapsreactie tot reactie worden gebracht, waarbij tussen beide reactiestappen een vervorming in de coating wordt aangebracht. Onder dergelijke vervorming wordt verstaan

b.v. het aanbrengen van een nerfpatroon of een vouw.

Bij voorkeur is de verbinding met de reactieve waterstof een verbinding die bij een temperatuur beneden de 30°C een kristalvorm heeft. Bij het vermalen of dispergeren 5. van deze verbinding in een inert materiaal blijft de kristalvorm behouden.

Bij voorkeur is de verbinding met de reactieve waterstof een polyhydrazide en/of polysemicarbazide en/of piperazine, terwijl het de meeste voorkeur verdient wanneer de 10 verbinding adipinedihydrazide en/of carbodihydrazide is. Bij voorkeur zijn deze verbindingen aanwezig in een dispersie in een niet reactief materiaal zoals beschreven in WO 0123451.

Gewoonlijk is het additief water, zuur, base, een metaalkatalysator, een oplosmiddel, een polyisocyanaatfunctionele 15 verbinding, een polyketonfunctionele verbinding, een melamine en/of een oppervlakte actieve verbinding.

Verassenderwijs is gebleken dat bij het toedienen van een of meer van bovenstaande componenten, naast de concentratie ook de volgorde van toedienen, het afzonderlijk 20 vooraf toedienen van de additieven aan een van de reactanten van het coatingmengsel, de equilibratiële tijd van de additieven in het coatingmengsel of in een van de reactanten van het coatingmengsel, factoren zijn om de reactie te reguleren.

In het bijzonder is gebleken dat door toevoegen van 25 water, een polair- niet protisch- organisch oplosmiddel, een zuur, een base, een metaalkatalysator, en/of een oppervlakte actieve verbinding aan het coatingmengsel de reactie wordt versneld en er bij een temperatuur welke 3-50°C lager is dan de originele reactietemperatuur, d.w.z. die van de stand der 30 techniek, een coating wordt gevormd. Een groot voordeel van deze aanpassing in de werkwijze is dat deze nu ook bij temperatuurgevoelige substraten zoals leer kan worden gebruikt. Een tweede voordeel is dat er bij een lagere temperatuur minder energiekosten nodig zijn om een coating te maken.

35 Verrassenderwijs is gebleken dat wanneer 0.0001-10 gew.% water en/of een zuur, een amine, polyamine, alcohol of polyol niet aan het coatingmengsel wordt toegevoegd, maar eerst aan een dispersie van de verbinding met de reactieve

waterstof, voorafgaande aan de ver menging met een polyisocya-
naat functionele verbinding, de reactie wordt vertraagd en er
bij een temperatuur welke 3-50°C hoger is dan de originele
reactietemperatuur een coating wordt gevormd. Een verklaring
5. hiervoor is dat bij ver menging van de water en/of zuur, ami-
ne, polyamine, alcohol of polyol bevattende dispersie met een
polyisocyanaat functionele verbinding, het water en/of zuur,
amine, polyamine, alcohol of polyol zich bij voorkeur om de
vaste deeltjes van de verbinding met de reactieve waterstof
10 schikt in een dun laagje vanwege het sterk polaire en/of hy-
groscopische karakter van de deeltjes. Vervolgens lost een
deel van de verbinding met de reactieve waterstof op in dit
dunne laagje en reageert direct met de polyisocyanaat zodra
 deze hiermee in contact wordt gebracht. Dit heeft tot gevolg
15 dat er een dun ureum- of urethaanureum-oligomeer laagje rond
 de rest van het deeltje gevormd wordt dat een barrière is
 voor de rest van de polyisocyanaat. Ingeval een amine, poly-
amine, alcohol of polyol in de dispersie aanwezig is reageren
 deze verbindingen eveneens geheel of gedeeltelijk met de po-
20 lyisocyanaat en dragen bij aan de vorming van het barrièr-
laagje. Bij verhoging van de temperatuur wordt de barrière
doorbroken en reageren de rest van de polyisocyanatfunctio-
nele verbinding en de rest van de waterstofreactieve verbin-
ding. Het opgeloste deel van de verbinding met de reactieve
25 waterstof reageert wel bij kamertemperatuur omdat deze nu mo-
nomoleculair is en niet meer in de kristalvorm zit opgeslo-
ten.

Ook door toevoegen van 0.001-0.20 equivalent van een
polyisocyanaat-functionele verbinding, zoals 1,6-hexanediiso-
30 cyanaat, toluenediisocyanate, 4,4'-diisocyanatocyclohexyl-
methaan, 4,4-diisocyanatofenylmethaan, 3-isocyanatomethyl-
3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanaat, tetramethylxylenediiso-
cyanaat, een (triisocyanatoalkyl- of cycloalkyl)isocyanuraat,
een (diisocyanato-alkyl- of cycloalkyl)uretdion, of een iso-
35 cyanaatfunctionele polyurethaan op basis van deze isocyanaa-
ten, en/of een alifatische of aromatische polycarbodiimide
en/of een organisch oplosmiddel, aan een dispersie van de
verbinding met de reactieve waterstof voorafgaande aan de

vermenging met een polyisocyanaat functionele verbinding wordt de reactie vertraagd en wordt er bij een temperatuur welke 3-50°C hoger is dan de originele reactietemperatuur een coating gevormd.

5. Volgens de werkwijze wordt de reactie tevens vertraagd door toevoegen van 0.001-0.20 equivalent van een van bovenstaande laagmoleculaire polyisocyanaat-functionele verbindingen aan een isocyanaatfunctionele polyurethaan, voorafgaande aan de vermelding met een dispersie van een verbinding
10 met een reactieve waterstof en wordt er eveneens bij een temperatuur welke 3-50°C hoger is dan de originele reactietemperatuur een coating gevormd.

- Een verklaring voor beide bovengenoemde hogere reactietemperaturen is dat na toevoegen van 0.002-0.20 equivalent
15 van een polyisocyanaat-functionele verbinding of een alifatische of aromatische polycarbodiimide aan de dispersie met de reactieve waterstof of na toevoegen van 0.001-0.20 equivalent van een van bovenstaande laagmoleculaire polyisocyanaat-functionele verbindingen aan een isocyanaatfunctionele poly-
20 urethaan, de polyisocyanaat-functionele verbinding respectievelijk de polycarbodiimide met het buitenste laagje van het deeltje van de verbinding met de reactieve waterstof reageert en er een dun ureum- of urethaanureum-oligomeer laagje, respectievelijk een acylureum-oligomeer laagje rond de rest van
25 het deeltje gevormd wordt dat een barrière vormt voor de rest van de polyisocyanaat. Bij verhoging van de temperatuur wordt de barrière doorbroken en reageren de rest van de polyisocy- naatfunctionele verbinding en de rest van de waterstofreactie verbinding.
30 In EP-171015 wordt een dergelijke werkwijze toegepast met polyurethaan omhulde aromatische diamines en vaste alifatische polyamines. De polyhydrazides en semicarbazides en carbodihydrazide die in de voorliggende uitvinding worden toegepast zijn echter uniek in hun eigenschappen, in het bijzonder in
35 vaste vorm in vergelijking tot bovenstaande polyamines. Dit wordt met name veroorzaakt door de morfologische eigenschappen van de polyhydrazides, de polysemicarbazides en carbodihydrazide, waardoor ze bij omgevingstemperatuur en vaak zelfs bij

temperaturen boven ca 50°C volkomen inert zijn in zowel reactivite als niet reactieve media. Ze worden bij conventionele toepassingen evenals alifatische en aromatische polyamines gebruikt als ketenverlenger of als crosslinker bij de polyurethaanbereiding, waarbij ze reageren met polyisocyanaten.

Opgelost in water of in een organisch oplosmiddel hebben ze een vergelijkbare reactiviteit als de alifatische polyamines. In de vaste vorm daarentegen hebben de polyhydrazides en semicarbazides indien vermengd met polyisocyanaat functionele verbindingen een lange potlife en vaak zelfs een onbeperkte potlife zoals beschreven in WO-123451, terwijl alifatische amines, ook in vaste vorm, al tijdens het roeren met een polyisocyanaat reageren zodat er al direct een gel ontstaat. Indien op vergelijkbare wijze als in EP-171015 en volgens bovenstaande beschrijving een alifatische polyamine wordt omhuld met een polyurethaanlaagje en de beschermd polyamine wordt vermengd met een polyisocyanaat vindt er toch binnen 1 min reactie plaats. Dit betekent in de eerste plaats dat de kristalenergie van de polyhydrazides, semicarbazides en carbodihydrazide veel hoger is dan die van de alifatische polyamines. In de tweede plaats wordt de barrieref van het oligomere laagje waarbij een polyhydrazide, polysemicarbazide of carbodihydrazide is gebruikt veel moeilijker doorbroken dan wanneer een alifatische polyamine is gebruikt.

Het is tevens bekend dat de polyhydrazides, polysemicarbazides of carbodihydrazide wanneer ze opgelost zijn in water of in een organisch oplosmiddel een veel hogere reactiviteit hebben dan aromatische polyamines ten opzichte van polyisocyanaten. Toch moeten de aromatische polyamines, ook in vaste vorm volgens EP-171015 en daarin opgenomen referenties op enigerlei wijze afgeschermd worden om een voldoende potlife te hebben wanneer ze vermengd worden met een polyisocyanaat. Bij de polyhydrazides, semicarbazides of carbodihydrazide is dat zoals vermeld over het algemeen niet het geval. Bij de aromatische polyamines wordt het reactiemengsel met een polyisocyanaat 1 tot 2 uur bij een temperatuur van 120 tot 140°C en soms zelfs 1 tot 2 dagen bij een temperatuur 110-120°C gehouden om de barrierelaag te doorbreken en tot

volledige reactie te komen. In de coatingindustrie zijn deze perioden veel te lang. Een reactietijd van 2 tot 3 minuten bij 50 tot 200°C en bij voorkeur bij 50 tot 160°C is vereist.

5 , Verrassend is dat bij toepassing van de polyhydrazides, polysemicarbazides en carbodihydrazide met een barrierelaag volgens de uitvinding er binnen dezelfde tijd als bij het niet beschermd materiaal een volledige reactie met een polyisocyanaat kan worden bereikt. Deze tijd is doorgaans 2 tot 3 minuten bij 50 tot 160°C en hangt af van het type polyisocyanaat,

10 naat, of er een polyhydrazide, een polysemicarbazide of carbodihydrazide wordt gebruikt en van de wijze van applicatie. Bij de reactiemengsels waarbij de polyhydrazide, polysemicarbazide of carbodihydrazide beschermd is door een barrièrelaagje reageert het mengsel bij een hogere temperatuur uit

15 dan wanneer dit laagje er niet is, maar het reageert dan wel direct en volledig uit.

De polyhydrazides, polysemicarbazides en carbodihydrazide hebben bovendien, zowel in afgeschermd als in zuivere vorm, enkele ander grote voordelen. In de eerste plaats geven ze bij de reactie met polyisocyanaten extra sterke, bestendige en anti-vergelende films. Daarnaast hebben ze geen penetrante geur en zijn ze niet corrosief, wat wel het geval is bij alifatische of aromatische polyamines. Een belangrijk voordeel, met name ten opzichte van de aromatische polyamines, is dat de polyhydrazides, polysemicarbazides of carbodihydrazide niet mutageen en/of carcinogeen zijn.

Volgens de werkwijze wordt de reactie tevens vertraagd door toevoegen van 0.001-0.20 equivalent van een aldehyde, polyaldehyde, keton- en/of polyketonfunctionele verbinding aan een dispersie van de verbinding met de reactieve waterstof voorafgaande aan de vermenging met een polyisocyanaat functionele verbinding, en wordt er bij een temperatuur welke 3-50°C hoger is dan de originele reactietemperatuur een coating gevormd.

35 Hierbij wordt op analoge wijze als bij het toevoegen van de polyisocyanaten een barrière gevormd die in dit geval bestaat uit een polyiminelaag of een polycarbohydazonlaag. De ketonfunctionele verbinding die als additief wordt ge-

bruikt is bij voorkeur een dialkylketon, een cycloalkylketon, een alkanal, een polyketon-alkaan, -cycloalkaan of -aromaat, of een ketonfunctionele polymeer met ketonfuncties in de hoofdketen of in de zijketen, zoals een ketonfunctionele polyesterdiol, polyacrylaat of polyurethaan.

Veel van de polyhydrazide- of polysemicarbazide-polyisocyanaat coatingmengsels hebben een potlife van tenminste 3 weken. Enkele hebben echter een kortere potlife, met name wanneer carbodihydrazide als verbinding met reactieve waterstof wordt gebruikt. Een tweede effect in deze gevallen van het toevoegen van water en/of een zuur, een amine, een polyamine, een alcohol, een polyol of van het toevoegen van 0.002-0.20 equivalent van een polyisocyanaat-functionele verbinding aan een dispersie van de verbinding met de reactieve waterstof voorafgaande aan de vermenging met een polyisocyanaat functionele verbinding, of 0.001-0.20 equivalent van een polyketonfunctionele verbinding, of van 0.002-0.20 equivalent van een laagmoleculaire polyisocyanaat-functionele verbinding aan een isocyanaatfunctionele polyurethaan, is dat de potlife van het coatingmengsel wordt verlengd van 5-240 min tot ten minste 1 dag en bij voorkeur tot ten minste 14 dagen.

Zoals vermeld is er eventueel een tweede reactief systeem aanwezig. Dit bestaat uit enerzijds een keton-, anhydride-, epoxide-, een polyisocyanaat met een andere reactiviteit-, een geblokkeerde isocyanaat, en/of een cyclische carbonaatfunctie, of de verbinding met de isocyanaatfunctionaliteit en anderzijds, een hydrazide of semicarbazide met een lagere reactiviteit of met een andere deeltjesgrootte, een amine, een gehinderde amine-, gechloreerde amine-, een met een polymeer afgeschermd amine-, een geblokkeerde amine-, azetidine-, aspartaat-, carboxyl-, aromatische amine-, hydroxyde-, en/of melaminefunctie, en/of het andere reactieve systeem bestaat uit polyalkylsiloxaan- of melaminefuncties welke polymeriseerbaar zijn via zelfcondensatie, en/of het andere reactieve systeem bestaat uit een onverzadigde verbinding die additiepolymerisatie ondergaat, waarbij de reactieve groepen uit het tweede reactieve systeem gekoppeld kunnen zijn aan de verbinding met de reactieve waterstof, aan de een

polyisocyanaat functionele, een polyketon functionele, een polyepoxide functionele, een polyanhydride functionele en/of een polycarbonaat functionele verbinding of polymeer van het eerste reactieve systeem of aan een andere verbinding.

5 Volgens de uitvinding is het mogelijk dat het tweede genoemde reactieve systeem sneller reageert dan het eerste reactieve systeem in aanwezigheid van de genoemde toevoegingen.

Een andere optie is dat het tweede genoemde reactieve systeem trager reageert dan het eerste reactieve systeem in aanwezigheid van de genoemde toevoegingen.

WO 0123451 geeft een overzicht van isocyanaatfunctionele en/of, ketonfunctionele, en/of epoxide functionele en/of anhydride functionele verbindingen welke voor de uitvinding kunnen worden gebruikt en de manieren waarop de coatingmengsels kunnen worden toegepast. Uiteraard kunnen deze verbindingen niet-reactieve groepen bevatten zoals - allophenaatgroepen, biureetgroepen, isocyanuraatgroepen en reactieve groepen zoals carbodiimide of onverzadigde groepen.

20 De uitvinding strekt zich verder uit tot het volgens de werkwijze verkregen product zoals coating, gecoat substraat, film of vel.

De uitvinding wordt thans nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, waartoe de uitvinding echter niet is beperkt. Het spreekt voor zich dat binnen het kader van de beschermingsomvang vele andere uitvoeringsvormen mogelijk zijn.

Voorbeelden

30 De volgende afkortingen en commerciële namen worden gebruikt in de voorbeelden:

HDI : 1,6-hexaandiisocyanaat

TDI : 2,4-tolueendiisocyanaat of 2,6-tolueen diisocyanaat of mengsels van deze isomeren

IPDI : 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanaat

Des W : 4,4'-diisocyanatocyclohexylmethaan

N-3300	: Desmodur N-3300; een tri-isocyanuraat op HDI-basis van Bayer
ADH	: adipinedihydrazide
CDH	: carbodihydrazide
5 , Triton X-100	: non-ionische emulgator verkrijgbaar bij Union Carbide
Marlipal O 13/120	: non ionische emulgator verkrijgbaar bij Condea
Aerosol OT 100	: anionische emulgator verkrijgbaar bij Cytec
10	
Synperonic	: Synperonic PE-L62/LF; een blokpolymeer van ethyleen en propyleenglycol verkrijgbaar bij PUK.
Bisoflex TOT	: een polyester verkrijgbaar bij Laporte
15 PEC-205	: een polyketondiol verkrijgbaar bij Neoresins
NMP	: N-methylpyrrolidinon
MEK	: methylethylketon (butanon)
EtOAc	: ethylacetaat
20 DMM	: dimethylether van dipropyleenglycol
EAP	: ethyl-zuurfosfaat
DABCO	: diaminobicyclooctanoaat
DBTL	: dibutyltinlaureaat
SA	: stoichiometrische hoeveelheid
25	
<u>Voorbeeld 1:</u>	Bereiding van een alifatische isocyanaat functionele polyurethaan.
Onder stikstofatmosfeer werd bij 60-70°C en onder roeren 126,5 g (752,98 mmol) HDI toegevoegd aan een mengsel van 358,49 g (400 mmol) polypropyleenglycol met een moleculair gewicht van 1007), 5,0 g (37,31 mmol) trimethylolpropan en 10,0 g (96,0 mmol) 2,2-dimethyl-1,3-propaandiol. Het mengsel werd verwarmd tot 90°C en werd gedurende twee uur bij deze temperatuur uitgereageerd waarbij een isocyanaatfunctionele polyurethaan werd gevormd. Na 1 uur reactietijd werd 0,1 g tinoctoaat toegevoegd als katalysator. Het reactiemengsel werd afgekoeld. Het resterende NCO-gehalte werd gemeten en bleek 3,98 gew.% te zijn.	

Voorbeeld 2: Bereiding van een aromatische isocyanaatfunctionele polyurethaan.

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald, waarbij echter in dit geval een isocyanaatfunctionele polyurethaan 5 werd gemaakt uitgaande van 129,2 g (742,53 mmol) TDI, 658,76 g (658,76 mmol) polypropyleenglycol met een moleculair gewicht van 2000 en 12,0 g (89,55 mmol) trimethylolpropan. De reactietemperatuur was 85°C. Het resterende NCO gehalte werd gemeten en was 2,57%.

10

Voorbeeld 3: Bereiding van een alifatische isocyanaat functionele polyurethaan.

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald, waarbij echter in dit geval een isocyanaatfunctionele polyurethaan 15 werd gemaakt uitgaande van 112,78 g (507,56 mmol) IPDI, 139,21 g (138,24 mmol) polypropyleenglycol met een moleculair gewicht van 1007, 163,77 g (81,89 mmol) polypropyleenglycol met een moleculair gewicht van 2000 en 4,2 g (31,34 mmol) trimethylolpropan. De reactietemperatuur was 100°C. Het resterende NCO gehalte werd gemeten en was 4,43%.

Voorbeeld 4: Bereiding van een isocyanaatfunctionele polyurethaan met ingebouwde onverzadigde groepen

Onder stikstofatmosfeer werd aan 120 g van het product van voorbeeld 3 onder roeren 4,55 g van een hydroxypolyesteracrylaat (verkrijgbaar als Tone M-100 bij Union Carbide) en 0,02 g dibutyltindilaureaat toegevoegd. Het mengsel werd 1,5 uur bij 90°C geroerd en afgekoeld. Het resterend NCO gehalte was 3,40 gew.%. Direct voor het uittesten van het 30 product in voorbeeld 12 werd er bij 50 gr product 0,4 g van een UV-initiator (CGI-1800 van Ciba Geigi) in 4 g dipropyleenglycol-dimethylether ingeroerd.

Voorbeeld 5: Evaluatie van de invloed van de toevoeging van water of N-methylpyrrolidinone aan een coatingmengsel op de reactietemperatuur, waarbij een polyurethaancoating wordt gevormd.

De isocyanaat functionele polyurethaan van voorbeeld

1, 2 of 3 werd gemengd met een, ten opzichte van het resterende NCO-gehalte, equivalente hoeveelheid van een 4:6 (W/W) dispersie van carbodihydrazide of adipinedihydrazide in Bisoflex TOT. Vooraf werd een hoeveelheid water of NMP in de iso-
5 , cyanaatfunctionele polyurethaan ingemengd. Van het verkregen mengsel werd 500 μm op een voorverwarmde plaat gestreken. Er werden series gemaakt met temperatuursprongen van 5°C (\pm 1°C). Na 3 min werd nagegaan in hoeverre de reactie verlopen was. De laagste temperatuur waarbij een droge en goed rekbaar
10 film werd verkregen werd gemeten. De resultaten staan in Tabel A.

Tabel A: Invloed van water of NMP op de coatingvorming van een isocyanaatfunctionele polyurethaan en een carbodihydrazide-dispersie of een adipinedihydrazide-dispersie.

Poly-urethaan	Toegevoegd aan de polyurethaan (gewicht %)	verbinding met reactieve waterstof	minimale temperatuur volledige uitharding binnen 3 min (°C)	potlife ^{a)} bij 20°C (min)
voorbeeld 1	-	CDH	90	>6000
	0,5% water	CDH	80	40
	1,0% water	CDH	80	9
	3,0% water	CDH	70	3
	2,0% NMP	CDH	90	20-40
	5,0% NMP	CDH	80	20-40
	20 % NMP	CDH	70	5
	5,0% isohexaan	CDH	90	>200
	20% isohexaan	CDH	90	>200
	2,0% EtOAc	CDH	90	>200
	5,0% EtOAc	CDH	85	>120
	20 % EtOAc	CDH	80	25
	5,0% tolueen	CDH	85	>180
	20 % tolueen	CDH	85	50
	5,0% MEK	CDH	85	>180
	20 % MEK	CDH	80	30
	5,0% DMM	CDH	85	>60
	20 % DMM	CDH	85	30
	-	ADH	120	>6000
	1% water	ADH	120	300
	3% water	ADH	120	90
voorbeeld 2	-	CDH	95	>6000
	1,0% water	CDH	80	10
	3,0% water	CDH	75	0,7
	5,0% water	CDH	70	<0,3
voorbeeld 3	-	CDH	90	120
	1,0% water	CDH	85	12
	3,0% water	CDH	80	<3
	5,0% water	CDH	80	<3
	5,0% NMP	CDH	95	30
	-	ADH	125	>6000
	1,0% water	ADH	120	30-60
	3,0% water	ADH	120	30-60

5

Opmerkingen bij Tabel A:

- potlife van het coatingmengsel

De resultaten laten zien dat

- 10 - door toevoegen van water aan een isocyanaatfunctionele polyurethaan de minimale reactietemperatuur voor de vorming van een coating kan worden verlaagd. Het effect is groter bij een prepolymer op HDI-basis of TDI-basis dan bij een prepolymer op IPDI-basis en is tevens groter bij een hoger

percentage water.

- door toevoegen van water aan een isocyanaatfunctionele polyurethaan de potlife korter wordt.
 - het toevoegen van oplosmiddelen een marginaal effect heeft
5. op de reactietemperatuur; alleen met een grotere hoeveelheid NMP kan een lagere reactietemperatuur bereikt worden.
- door toevoegen van oplosmiddelen, met name van grotere hoeveelheden, de potlife drastisch afneemt.
 - de effecten met CDH duidelijker zijn dan met ADH.

10

Voorbeeld 6: Evaluatie van de invloed van diverse toevoegingen aan een coatingmengsel op de reactietemperatuur waarbij een polyurethaancoating wordt gevormd.

15

De procedure van voorbeeld 5 werd herhaald met diverse componenten die ofwel aan de isocyanaatfunctionele polyurethaan ofwel aan de dispersie van carbodihydrazide werden toegevoegd. Er werd ook een dispersie van CDH in het wateroplosbare Synperonic PE-L62/LF getest. In dit geval werd de

20. isocyanaat functionele polyurethaan van voorbeeld 3 gebruikt. De resultaten staan in Tabel B.

Tabel B: Invloed van additieven op de coatingvorming van de alifatische isocyanaatfunctionele polyurethaan van voorbeeld 3 en een carbodihydrazide-dispersie.

Toegevoegd aan CDH-dispersie ^{c)} (gewicht %)	Toegevoegd aan polyurethaan van voorbeeld 3	minimale temperatuur volledige uitharding binnen 3 min (°C)	potlife ^{a)} bij 20°C (min)
-	-	90	60-90
-	1% water	85	12
-	5% water	80	<3
-	5% NMP	95	~30
1% Marlipal O 13/120	-	90	<2
1% Marlipal O 13/120	5% water	80	<2
5% Marlipal O 13/120	-	90	<3
5% Marlipal O 13/120	5% water	75	<3
1% Aerosol OT 100	-	90	30-40
1% Aerosol OT 100	5% water	80	1
5% Aerosol OT 100	-	95	30-40
5% Aerosol OT 100	5% water	75	1
5% Aerosol OT 100	5% NMP	80	0.8
--	0,1% HDI	95	< 1 ^{d)}
--	0,5% HDI	95	4 ^{d)}
--	1,0% HDI	90	196 ^{d)}
--	1,0% HDI ^{b)}	110	--
--	2,0% HDI	100	196 ^{d)}
--	2,0% HDI ^{b)}	120	--
--	2,0% TDI	120	>288 ^{d)}
--	2,0% IPDI	95	1-3 ^{d)}
--	2,0% Des W	95	1-2 ^{d)}
CDH-dispersie in Synperonic	-	95	40-60
CDH-dispersie in Synperonic	1% water	90	10-15
CDH-dispersie in Synperonic	5% water	85	<2
CDH-dispersie in Synperonic	5% NMP	95	20-30

5

Opmerkingen bij Tabel B

a) potlife van het coatingmengsel

b) Gemeten na 74 uur bewaartijd van het coatingmengsel bij

50°C

- c) Dispersie werd 24 uur geëquilibreerd na toevoegen van het additief
 - d) potlife in uur bij 50°C.
- 5 De resultaten laten zien dat:
- door toevoegen van een laag percentage water aan de polyurethaan de reactietemperatuur verlaagd kan worden.
 - door toevoegen van NMP aan de polyurethaan de reactietemperatuur iets verhoogd kan worden.
- 10 - door toevoegen van zowel 5% Marlipal O 13/120 of Aerosol OT aan de CDH-dispersie als van 5% water aan de polyurethaan de reactietemperatuur verlaagd kan worden.
- 15 - door toevoegen van zowel 5% Aerosol OT 100 aan de CDH-dispersie als 5% NMP aan de polyurethaan de reactietemperatuur iets verlaagd kan worden.
- 20 - door toevoegen van de meer reactieve polyisocyanaten HDI en TDI aan de polyurethaan de reactietemperatuur verhoogd kan worden. Bij een hoger percentage wordt het effect groter. Bij de minder reactieve polyisocyanaten IPDI en Des W is het effect kleiner.
- 25 - door het coatingmengsel met extra HDI 74 uur bij 50°C te bewaren de reactietemperatuur sterk verhoogd kan worden.
- 30 - indien water aan de polyurethaan is toegevoegd de potlife van het coatingmengsel korter wordt.
- indien een meer reactieve polyisocyanaat zoals HDI of TDI aan de polyurethaan is toegevoegd de potlife van het mengsel veel langer wordt.
- bij gebruik van een waterafdunbaar medium voor de CDH is de reactietemperatuur iets hoger dan wanneer Bisoflex TOT wordt toegepast.

Voorbeeld 7: Evaluatie van de invloed van toevoegingen van een oppervlakte actieve stof en/of water aan een dispersie van een verbinding met een reactieve waterstof op de reactietemperatuur waarbij uit een coatingmengsel een polyurethaan-coating wordt gevormd.

De procedure van voorbeeld 5 werd herhaald waarbij

in dit geval voorafgaand aan de bereiding van het coatingmengsel Triton X-100 en/of water aan de dispersie van carbodihydrazide werd toegevoegd. In dit geval werd isocyanaat functionele polyurethaan van voorbeeld 3 gebruikt. Nadat het water aan de CDH-dispersie was toegevoegd werd het mengsel 24 uur geëquilibreerd (ofwel bewaard om tot een evenwichtsinstelling te komen) voordat het werd gebruikt in het coatingmengsel. De resultaten staan in Tabel C.

Tabel C: Invloed van additieven op de coatingvorming van de alifatische isocyanaatfunctionele polyurethaan van voorbeeld 3 en een carbodihydrazide-dispersie.

TRITON X100 in CDH dispersie (gewicht%)	toegevoegd aan de CDH- dispersie gewicht%)	minimale temperatuur volledige uiteindelijke uitharding binnen 3 min (°C)	Pot-life bij 50°C ^{a)} (uur)
0	-	90	<0,8
0	1% water	130	23-47
0	3% water	135	23-96
0	5% water	135	10-16
1	-	90	<1
1	1% water	110	6-22
1	3% water	125	6-22
1	5% water	135	16-20
2	-	90	<0.5
2	1% water	110	3-22
2	3% water	125	47-96
2	5% water	135	46-70
5	-	85	<1
5	1% water	85	<1
5	3% water	115	2-19
5	5% water	125	10-17
5	5% NMP	90	<1

Opmerkingen bij Tabel C

15 a) potlife van het coatingmengsel

De resultaten laten zien dat:

- door toevoegen van water aan de CDH-dispersie de reactietemperatuur verhoogd kan worden. Het effect is groter bij

meer water.

- door zowel water als Triton X-100 aan de CDH-dispersie toe te voegen er tegengestelde effecten optreden: door meer water wordt de reactietemperatuur relatief verhoogd, terwijl door meer Triton de reactietemperatuur wordt verlaagd.
- door toevoegen van water aan de CDH-dispersie de potlife van het coatingmengsel kan worden verlengd. Dit effect wordt minder indien er meer Triton aanwezig is.

10

Voorbeeld 8: Evaluatie van de invloed van toevoegingen van polyisocyanaten aan een dispersie van een verbinding met een reactieve waterstof op de reactietemperatuur waarbij uit een coatingmengsel een polyurethaancoating wordt gevormd.

15

De procedure van voorbeeld 5 werd herhaald waarbij in dit geval voorafgaand aan de bereiding van het coatingmengsel een equivalente ondermaat polyisocyanaat aan de dispersie van CDH of ADH werd toegevoegd. Nadat de polyisocya-
20 naat aan de CDH-dispersie of ADH-dispersie was toegevoegd werd het mengsel 24 uur geëquilibreerd voordat het werd gebruikt in het coatingmengsel. In dit geval werden de isocya-naat functionele polyurethanen van voorbeeld 1 en 3 gebruikt. De resultaten staan in Tabel D en E.

Tabel D: Invloed van ondermaat polyisocyanaten in de ADH-dispersie op de coatingvorming van de alifatische isocyaatfunctionele polyurethaan van voorbeeld 1 en 3 en een ADH-dispersie.

5

polyurethaan	Toegevoegd aan de ADH- dispersie	minimale temperatuur volledige uithar- ding binnen 3 min (°C)	Potlife bij 50°C tussen ^{a)} (uur)
voorbeeld 1	-	125 125 130 130 135	>500 >500 >500 >500 >500
	0,02 SA HDI		
	0,10 SA HDDI		
	0,02 SA N3300		
	0,05 SA N3300		
voorbeeld 3	-	120 135 140 135 145	>500 >500 >500 >500 >500
	0,02 SA HDI		
	0,10 SA HDI		
	0,02 SA N3300		
	0,05 SA N3300		

Tabel E: Invloed van ondermaat polyisocyanaten in de CDH-dispersie op de coatingvorming van de alifatische isocya-naatfunctionele polyurethaan van voorbeeld 1 en 3 en een CDH-dispersie.

5,

polyure-thaan	Toegevoegd aan de CDH-dispersie	coating-mengsel bij 50°C gedurende (uur)	minimale temperatuur volledige uitharding binnen 3 min (°C)	Potlife bij 50°C tussen ^{a)} (uur)
voorbeeld 1	-	0	85	>384
	0,02 SA HDI	0	110	>384
	0,02 SA IPDI	0	135	>384
	0,02 SA TDI	0	125	>384
voorbeeld 3	-	0	90	0-0,8
	0,001 SA HDI	0	95	1-2
	0,001 SA HDI + 0,5% water	0	130	90-120
	0,01 SA HDI	0	100	21-96
	0,01 SA HDI	74	100	
	0,05 SA HDI	0	120	> 864
	0,05 SA HDI	74	120	
	0,10 SA HDI	0	120	> 864
	0,10 SA HDI	72	120	
	0,10 SA product voorbeeld 1	0	110	168-288
	0,10 SA product voorbeeld 1	168	115	
	0,01 SA TDI	0	120	432-648
	0,01 SA TDI	92	120	
	0,05 SA TDI	0	125	21-92
	0,05 SA TDI	92	120	
	0,01 SA IPDI	0	120	18-93
	0,01 SA IPDI	93	115	
	0,05 SA IPDI	0	125	> 648
	0,05 SA IPDI	93	125	
	0,01 SA Des W	0	125	73-168
	0,01 SA Des W	73	125	
	0,05 SA Des W	0	130	408-624
	0,05 SA Des W	75	130	
	0,01 SA N-3300	0	120	92-168
	0,01 SA N-3300	92	120	
	0,05 SA N-3300	0	125	> 624
	0,05 SA N-3300	92	125	

Opmerkingen bij Tabel D en E

- a) De potlife van het coatingmengsel is de tijd dat het mengsel vloeibaar blijft

10

De resultaten laten zien dat:

- de reactietemperatuur kan worden verhoogd door een stoichi-

ometrische ondermaat laagmoleculaire polyisocyanaat of een isocyanaatfunctionele polyurethaan aan de CDH-dispersie toe te voegen voorafgaand aan de bereiding van het coatingmengsel. Het effect is het sterkst bij Des W, gevuld door

5 IPDI, TDI, HDI en de polyurethaan prepolymeren van voorbeeld 1.

- door toevoegen van een stoichiometrische ondermaat polyisocyanaat aan de CDH-dispersie de potlife van het coatingmengsel wordt verlengd.

10 - het coatingmengsel na enige tijd bij 50°C te hebben gestaan een vergelijkbare uithardingstemperatuur houdt indien de CDH-pasta is beschermd.

- de reactietemperatuur in bij gebruik van CDH lager is dan bij gebruik van ADH en dat de effecten van de additieven sterker zijn.

Voorbeeld 9: Evaluatie van de invloed van toevoegingen van verschillende additieven aan een dispersie van een verbinding met een reactieve waterstof op de reactietemperatuur waarbij uit een coatingmengsel een polyurethaancoating wordt gevormd.

De procedure van voorbeeld 5 werd herhaald waarbij in dit geval voorafgaand aan de bereiding van het coatingmengsel PEC-205 (een polyketondiol), MEK (een keton), EAP (een zuur), DABCO (tertiaire amine), isoforondiamine, butaan-diol, een aromatische of alifatische polycarbodiimide oplossing (in tabel F aangegeven als alif-carb en arom-carb) en/of DBTL (een tinverbinding) aan de dispersie van carbodihydrazone werd toegevoegd. In enkele gevallen werd tevens water toegevoegd. De polycarbodiimides werden bereid volgens EP-507407 voorbeeld 18 en 32, waarbij de intermediaire isocyanaatfunctionele polycarbodiimide werden afgestopt met een equivalente hoeveelheid n-propanol. Nadat de additieven aan de CDH-dispersie waren toegevoegd werden de mengsels 24 uur bij 20°C geëquilibreerd voor ze werden gebruikt in het coatingmengsel. In het geval van PEC-205 was de equilibrering bij 50°C. De isocyanaat functionele polyurethanen van voorbeeld 1 en 3 werden gebruikt. De resultaten staan in Tabel F.

Tabel F: Invloed van additieven in de CDH-pasta op de coatingvorming van de alifatische isocyanaatfunctionele polymer van voorbeeld 3 en een carbodihydazide-dispersie.

poly-urethaan	Toegevoegd aan de CDH-dispersie	minimale temperatuur volledige uitharding binnen 3 min (°C)	Potlife bij 50°C tussen ^{a)} (uur)
voorbeeld 1	-	90	>500
	0,001 SA PEC-205	95	>500
	0,002 SA PEC-205	95	>500
	0,002 SA PEC-205 + 0,5% water	100	>500
	0,002 SA PEC-205 + 0,5% water + 0,15% EAP	125	>500
	1,5% EAP	100	>500
	1,5% DABCO	95	>500
	0,45% DBTL	90	>500
	0,02 SA butaandiol	95	>500
	0,02 SA butaandiol + 0,5% water	100	>500
	0,02 SA isoformondiamine	120	>500
	0,02 SA isoformondiamine + 0,5% water	145	>500
	2% Cymel-303	90	>500
voorbeeld 3	-	95	3-4
	0,001 SA PEC-205	100	24-48
	0,002 SA PEC-205	105	24-48
	0,002 SA PEC-205 + 0,5% water	125	24-48
	0,002 SA PEC-205 + 0,5% water + 0,15% EAP	120	24-48
	1% butanon	105	24-48
	1,5% EAP	115	24-48
	1,5% DABCO	95	2-3
	0,45% DBTL	95	2-3
	2% Cymel-303	100	1
	0,005 SA piperazine	105	5-22
	0,02 SA piperazine	105	5-21
	0,10 SA piperazine	110	5-20
	0,5% alif-carb	105	1-23
	2,0% alif carb	110	1-23
	5,0% alif-carb	115	1-21
	0,5% arom carb	100	2-18
	2,0% arom carb	100	4-8
	5,0% arom carb	105	7-23
	0,5% arom carb + 0,5% water	125	6-22
	2,0% arom carb + 0,5% water	125	4-20
	5,0% arom carb + 0,5% water	125	3-19

Opmerkingen bij Tabel F:

a) Potlife van het coatingmengsel

De resultaten laten zien dat:

- de reactietemperatuur kan worden verhoogd door een stoïchiometrische ondermaat van een polyketondiol toe te voegen.
- 5 Het effect is sterker wanneer tevens water wordt toegevoegd en het sterkst wanneer tevens zowel water als zuur worden toegevoegd.
- de reactietemperatuur kan worden verhoogd door een zuur, 10 een amine- of een OH- functionele verbinding of een alifatische of aromatische polycarbodiimide oplossing toe te voegen. Wanneer tevens water wordt toegevoegd is het effect sterker.
- Bij toewegen van een polyketondiol, water en/of zuur wordt 15 tevens de potlife verhoogd.

Voorbeeld 10: Evaluatie van het effect van de evenwichtsperiode van het mengsel van een ondermaat polyisocyanaat en een dispersie van een verbinding met een reactieve waterstof op de reactietemperatuur waarbij uit een coatingmengsel een polyurethaancoating wordt gevormd en van het effect van toegevoegde oplosmiddelen.

De procedure van voorbeeld 5 werd herhaald waarbij 25 in dit geval voorafgaand aan de bereiding van het coatingmengsel een ondermaat HDI aan de dispersie van carbodihydrazide werd toegevoegd. Nadat de HDI aan de CDH-dispersie was toegevoegd werd het mengsel geëquilibreerd gedurende verschillende perioden voor het werd gebruikt in het coatingmengsel. Voor de testen werd de isocyanaat functionele polyurethaan van voorbeeld 3 gebruikt. De resultaten staan in Tabel G. Bovendien werden er CDH-dispersies en met HDI-behandelde CDH dispersies vermengd met een oplosmiddel en geëquilibreerd gedurende tenminste 90 uur en gebruikt volgens 30 de procedure van voorbeeld 5. de resultaten staan eveneens in tabel G.

Tabel G: het effect van de equilibreringstijd van het mengsel van een ondermaat HDI en een dispersie van CDH op de reactietemperatuur waarbij uit een coatingmengsel een polyurethaancoating wordt gevormd en het effect van het toevoegen van oplosmiddelen aan de CDH-dispersie.

Toegevoegd aan de CDH-dispersie	oplosmiddel toegevoegd aan de CDH-dispersie	equilibre-ringstijd CDH-pasta + HDI en/of oplosmiddel (uur)	minimale temperatuur volledige uitharding binnen 3 min (°C)	Potlife bij 50°C tussen b) (uur)
--	--	--	90	0-0,8
0,02 SA HDI	--	0	90	0,5-0,8
0,02 SA HDI	--	0,2	95	20-168
0,02 SA HDI	--	1	100	20-168
0,02 SA HDI	--	16	110	168-240
0,02 SA HDI a)	--	16	120	168-240
0,02 SA HDI	--	90	125	168-240
0,02 SA HDI	--	360	125	168-240
0,02 SA HDI	--	432	125	168-240
--	2 % isohexaan	90	100	2-6
--	2 % tolueen	90	105	6-28
--	2 % NMP	90	100	5-28
--	2 % EtOAc	90	100	4-27
0,02 SA HDI	2 % isohexaan	90	125	>240
0,02 SA HDI	2 % tolueen	90	125	>240
0,02 SA HDI	2 % NMP	90	130	3-70
0,02 SA HDI	2 % EtOAc	90	125	>240
0,02 SA HDI	20 % isohexaan	90	125	>240
0,02 SA HDI	20 % tolueen	90	125	>144
0,02 SA HDI	20 % NMP	90	110	3
0,02 SA HDI	20 % EtOAc	90	130	43-136

Opmerkingen bij Tabel G

- a) coatingmengsel na 74 uur 50°C, waarbij een CDH-pasta met HDI is gebruikt die 16 uur is geëquilibreerd.
 10 b) Potlife van het coatingmengsel

De resultaten laten zien dat:

- een hogere reactietemperatuur verkregen kan worden door de dispersie van de CDH-pasta met HDI langer te laten equilibreren.
- er na een bepaalde tijd equilibreren van de CDH-dispersie met HDI een evenwichtstoestand is bereikt en de reactietemperatuur van het coatingmengsel niet meer toeneemt.
- door de dispersie van de CDH-pasta met HDI langer te laten equilibreren, de potlife van het coatingmengsel verlengd

wordt.

- door een oplosmiddel aan de CDH-dispersie toe te voegen de reactietemperatuur iets verhoogd kan worden
 - wanneer een met HDI-behandelde CDH-dispersie wordt ge-
5. bruikt waaraan tevens een oplosmiddel is toegevoegd de re-actietemperatuur vergelijkbaar is als bij het materiaal zonder oplosmiddel. Alleen in aanwezigheid van een grotere hoeveelheid NMP lost het oligomeerlaagje rond de hydrazide op of verweekt het en wordt de reactietemperatuur weer la-
10 ger.

Voorbeeld 11 Evaluatie van de invloed van de toevoeging van water of zuur aan een coatingmengsel op de reactietemperatuur waarbij een polycarbohydra-
15 zon-coating wordt gevormd.

PEC-205 werd gemengd met een, ten opzichte van het ketongehalte(1.87 meq/g), equivalente hoeveelheid van een 4:6 (w/w) dispersie van carbodihydrazide of adipinedihydrazide in polypropyleen glycol met een moleculair gewicht van 2000. Aan
20 het mengsel werd water en/of zuur toegevoegd. Tevens werd de volledig geëquilibreerde CDH-dispersie met 0.02 SA HDI uit voorbeeld 6 met de PEC-205 gemengd. De mengsels werden op een infraroodcel gestreken en de cel werd gedurende 2, 3, 5, 8,
25 12, 20, 40, 60 of 90 min bij verschillende temperaturen gelegd. Via Infrarood werd getest na hoeveel tijd de reactie volledig afgelopen was. Bij ADH verdween het signaal bij 1630 cm⁻¹ en verscheen een signaal bij 1740 cm⁻¹. Bij CDH verdween het signaal bij 1637 cm⁻¹ en verscheen een signaal bij 1740 cm⁻¹.

30 De resultaten staan in Tabel H.

Tabel H: Invloed van water of zuur op de coatingvorming van een polyketondiol en een carbodihydrazide-dispersie of een adipinedihydrazide-dispersie.

Verbinding met reactieve waterstof	Toegevoegd aan coating-mengsel	Reactie-temperatuur (°C)	Volledige uitharding binnen (min)
ADH-dispersie	-	120	90
	2% water	120	60
	5% water	120	60
	-	140	60
	2% water	140	20
	5% water	140	20
	-	160	20
	2% water	160	8
	5% water	160	5
	2% (20% p-TSA in water)	160	3
	2% (20% p-TSA in DMM)	160	3
	-	190	8
	2% water	190	5
	5% water	190	5
CDH-dispersie	-	160	40
	2 % water	160	40
	2% (20 % p-TSA in water)	160	8

5

De resultaten laten zien dat:

- Een snellere reactie verkregen kan worden door het verhogen van de temperatuur, en/of het toevoegen van water en/of van zuur.

10

Voorbeeld 12: Evaluatie van de invloed van toevoegingen van verschillende additieven aan een dispersie van een verbinding met een reactieve waterstof op de tweetrapreacties uitgevoerd met het product van voorbeeld 4.

15

50 g van het product van voorbeeld 4 werd gemengd met een, ten opzichte van het resterende NCO gehalte, equivalent hoeveelheid van een 4:6 (w/w) dispersie van carbodihydrazide in Bisoflex TOT en met 1 g van een zwarte pigmentdispersie (verkrijgbaar als PermaQure GP-7715 bij Stahl Holland). Vooraf werden diverse componenten aan de dispersie van de carbodihydrazide of aan het coatingmengsel toegevoegd. Van de verkregen mengsels werden 500 µm films op een voorverwarmde plaat gestreken. Er werden series gemaakt met temperatuur-

sprongen van 5°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Na 3 min werd nagegaan in hoeverre de reactie verlopen was. De laagste temperatuur waarbij een droge en goed rekbaar film verkregen was werd gemeten. De resultaten staan in Tabel H. Vervolgens werden de films generfd 5, door er gedurende 20 sec bij 200°C en $6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (6 atm.) een patroon in te persen. De films werden daarna uitgeharden door blootstelling aan UV-straling bij 240 nm en een totale energie van 4000 mJ/cm. De generfde films werden vervolgens 24 uur bij 120°C gelegd om na te gaan of de nerf stabiel was. De 10 resultaten staan in Tabel I.

Tabel I: Invloed van additieven op de tweetrapsreactie uitgevoerd met het product van voorbeeld 4.

Toegevoegd aan coatingmengsel	Toegevoegd aan CDH-dispersie ^{a)}	minimale temperatuur volledige uitharding	nerfbaarheid van de films	films blootgesteld aan UV-straling	Nerfbehoud bij 120°C
-	-	90	goed	nee	matig
3% water	-	80	goed	ja	goed
-	0,05 SA HDI	120	goed	nee	matig
-	1% water	130	goed goed goed	ja nee ja	goed matig goed

15

Opmerkingen bij Tabel I

- De CDH-pasta met toevoegingen werd 24 uur bij 50°C geëquilibreerd

De resultaten laten zien dat:

- 20 - door toevoegen van water aan het coatingmengsel kan de reactietemperatuur van de eerste reactiestap, ofwel de fase waarbij de filmvorming plaatsvindt, worden verlaagd.
- door toevoegen van water of HDI aan de CDH-dispersie coatingmengsel kan de reactietemperatuur van de eerste reactiestap, ofwel de fase waarbij de filmvorming plaatsvindt, worden verhoogd.
- 25 - de toevoegingen hebben geen effect op de nerfbaarheid.
- het nerfbehoud van de films is veel beter als de films in een tweede reactiestap zijn blootgesteld aan UV-straling.

Voorbeeld 13: Evaluatie van de tweetrapsreactie tussen het product van voorbeeld 1 en een mengsel van een CDH-dispersie en een met HDI behandelde CDH-dispersie.

De isocyanaat functionele polyurethaan prepolymer 5 van voorbeeld 1 werd gemengd met een 4:6 (w/w) CDH-dispersie in Bisoflex, een 95 uur geëquilibreerde met HDI behandelde CDH-dispersie van voorbeeld 10, of een mengsel van deze twee dispersies in een verhouding van 0.5 : 0.5 SA. Er werden 10 films gestreken op een voorverwarmde plaat en na 3 min werd nagegaan of de film nog nat was, taai omdat de filmvorming gedeeltelijk had plaatsgevonden, of dat de filmvorming volledig was. De resultaten staan in Tabel J.

Tabel J: Resultaten van de tweetrapsreactie tussen het product van voorbeeld 1 en een mengsel van een CDH-dispersie en een met HDI behandelde CDH-dispersie.

verbinding met reactieve waterstof	toestand van de film binnen 3 min bij een temperatuur van		
	nat	taai	vaste film
1,0 SA CDH-dispersie	20-75	80- 85	90
1,0 SA (CDH-dispersie met 0,02 SA HDI)	20-90	95-105	110
0,5 SA CDH-dispersie +	20-85	90-120	110
0,5 SA (CDH-dispersie met 0,02 SA HDI)			
0,8 SA CDH-dispersie +	20-80	85-100	105
0,2 SA (CDH-dispersie met 0,02 SA HDI)			

De resultaten laten zien dat
20 - door toevoegen van HDI aan de CDH-dispersie de reactietemperatuur verhoogd kan worden.
- door een mengsel te gebruiken van de CDH-dispersie en een mengsel van de CDH-dispersie er een eerste reactie bij lagere temperatuur optreedt waardoor de gevormde film nog 25 taai en plakkerig is en de tweede reactie bij hogere temperatuur optreedt.

Voorbeeld 14: Evaluatie van de tweetrapsreactie tussen het product van voorbeeld 3 en een mengsel van een CDH-dispersie en een met HDI behandelde CDH-dispersie.

De isocyanaat functionele polyurethaan prepolymer

van voorbeeld 3 werd gemengd met een 4:6 (w/w) CDH-dispersie in Bisoflex, en een 95 uur geëquilibreerde met HDI behandelde CDH-dispersie van voorbeeld 10, in een verhouding van 0,7: 5 0,3 SA. Er werd een film gestreken op een voorverwarmde plaat bij 100°C en na 3 min werd de film eraf gehaald. Vervolgens werd de film generfd door er gedurende 20 sec bij 200°C en 6.10⁵ Pa (6 atm.) een patroon in te persen. De generfde film werd vervolgens 24 uur bij 120°C gelegd om na te gaan of de nerf stabiel was. Als standaard werd een film gemaakt met en- 10 kel een CDH-dispersie in Bisoflex als verbinding met reactieve waterstof. De reacties werden uitgevoerd met of zonder water in het coatingmengsel. De resultaten staan in Tabel K.

Tabel K: Resultaten van de tweetrapsreactie tussen het pro- 15 duct van voorbeeld 3 en een mengsel van een CDH-dispersie en een met HDI behandelde CDH-dispersie.

Verbinding met reactieve waterstof	Toegevoegd aan coating-mengsel (gew. %)	uiteharding eerste reactiestap (°C)	nerfbaarheid van de films	nerfbehoud bij 120°C
1,0 SA CDH-dispersie	--	95	matig	nerf blijft even slecht
1,0 SA CDH-dispersie	3% water	80	matig	nerf blijft even slecht
0,7 SA CDH-dispersie + 0,3 SA(CDH-dispersie met 0,02 SA HDI)	--	95	goed	goed
0,7 SA CDH-dispersie + 0,3 SA(CDH-dispersie met 0,02 SA HDI)	3% water	80	goed	goed

De resultaten laten zien dat:

- 20 - de films met alleen de CDH-dispersie zover uitgereageerd en gecrosslinked zijn dat ze niet meer nerfbaar zijn. Dit geldt zowel voor de films met als de films zonder water-toevoeging aan het coatingmengsel.
- Bij de films waarbij water in het coatingmengsel aanwezig 25 is kan de temperatuur van de eerste reactietrap lager wor-

den gehouden.

- De films waarbij een deel van de verbinding met de reactieve waterstof behandeld is met HDI na de eerste reactiestap nog nerfbaar zijn en pas bij het neren bij 200°C uitreageren.

B. v.d. I.E.

31

22 AUG. 2001

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van een coating, gecoat substraat, film of vel, bij welke werkwijze een coatingmengsel bestaande uit een reactief systeem met enerzijds een polyisocyanaat functionele, een polyketon functionele, een 5 polyepoxide functionele, een polyanhydride functionele en/of een poly-cyclische-carbonaat functionele verbinding of polymer meer en anderzijds een dispersie of fijngemalen poeder van een verbinding met een reactieve waterstof, welk mengsel niet of weinig reactief is bij kamertemperatuur, wordt aangebracht 10 op een substraat onder oplevering van een met het coatingmengsel gecoat substraat, gevolgd door het tot reactiebrengen van de bovengenoemde verbindingen door verhogen van de temperatuur, **met het kenmerk**, dat de reactietemperatuur en de daarmee samenhangende reactiesnelheid naar behoeftte wordt ge- 15 reguleerd door het toevoegen van een additief aan het coatingmengsel, of aan een van de reactanten van het coatingmengsel voorafgaande aan de vermenging met de andere component, en waarbij er eventueel een tweede reactief systeem aanwezig is en beide systemen in hoofdzaak sequentieel via 20 een tweetrapsreactie tot reactie worden gebracht, waarbij tussen beide reactiestappen een vervorming in de coating wordt aangebracht.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, **met het kenmerk**, dat de verbinding met de reactieve waterstof een verbinding 25 is die bij een temperatuur beneden de 30°C een kristalvorm heeft.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 en 2, **met het kenmerk**, dat de verbinding met de reactieve waterstof een polyhydrazide en/of polysemicarbazide is en bij voorkeur adipine-30 dihydrazide en/of carbodihydrazide is.

4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, **met het kenmerk**, dat het additief water, zuur, base, een metaalkatalysator, een oplosmiddel, een polyisocyanatfunctionele verbinding, een polyketonfunctionele verbinding, een melamine en/of 35 een oppervlakte actieve verbinding is.

5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, **met het ken-**

merk, dat de concentratie, de temperatuur, de volgorde van toedienen, het afzonderlijk vooraf toedienen van de additieven aan een van de reactanten van het coatingmengsel, de equilibratietijd van de additieven in het coatingmengsel of 5, in een van de reactanten van het coatingmengsel factoren zijn om de reactie te reguleren.

6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat door toevoegen van water, een polair- niet protisch- organisch oplosmiddel, een zuur, een base, een metaalkatalysator, en/of een oppervlakte actieve verbinding aan het coatingmengsel de reactie wordt versneld en er bij een temperatuur welke 3-50°C lager is dan de originele reactietemperatuur een coating wordt gevormd.

7. Werkwijze volgens conclusie 1-5, met het kenmerk, 15 dat door toevoegen van 0,0001 - 10 gew.% water en/of een zuur, amine, polyamine, alcohol of polyol aan een dispersie van de reactieve waterstof volgens conclusie 1-3, voorafgaande aan de vermenging met een polyisocyaanat functionele verbinding, de reactie wordt vertraagd en er 20 bij een temperatuur welke 3-50°C hoger is dan de originele reactietemperatuur een coating wordt gevormd.

8. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat door toevoegen van 0.002-0.20 equivalent van een polyisocyanaat-functionele verbinding, zoals 1,6-hexanediisocya- 25 naat, toluenediisocyanate, 4,4'-diisocyanatocyclohexylmethaan, 4,4-diisocyanatofenylmethaan, 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanaat, tetramethylxylenediisocyanaat, een (triisocyanatoalkyl-of cycloalkyl)isocyanuraat, een (diisocyanato-alkyl) uretdion, of een isocyanaatfunctio- 30 nele polyurethaan op basis van deze isocyanaten, en/of een alifatische of aromatische polycarbodiimide, en/of een organisch oplosmiddel aan een dispersie van de reactieve waterstof volgens conclusie 1-3 voorafgaande aan de vermenging met een polyisocyanat functionele verbinding, de 35 reactie wordt vertraagd en er bij een temperatuur welke 3-50°C hoger is dan de originele reactietemperatuur een coating wordt gevormd.

9. Werkwijze volgens conclusie 1-5, met het kenmerk,

dat door toevoegen van 0,002-0,20 equivalent van een laagmoleculaire polyisocyanaat-functionele verbinding, zoals genoemd in conclusie 8 aan een isocyanaatfunctionele polymer volgens conclusie 1 voorafgaande aan de ver menging met een dispersie van een verbinding met een reactieve waterstof, de reactie wordt vertraagd en er bij een temperatuur welke 3-30°C hoger is dan de originele reactietemperatuur een coating wordt gevormd.

10. Werkwijze volgens conclusies 1-5, **met het kenmerk**, dat door toevoegen van 0,002-0,20 equivalent van een aldehyde, polyaldehyde, keton- en/of polyketonfunctionele verbinding, aan een dispersie van de verbinding met de reactieve waterstof volgens conclusie 1-3 voorafgaande aan de ver menging met een polyisocyanaat functionele verbinding, de reactie wordt vertraagd en er bij een temperatuur welke 3-50°C hoger is dan de originele reactietemperatuur een coating wordt gevormd.

11. Werkwijze volgens conclusies 1-5 en 7-10 **met het kenmerk**, dat de potlife van coatingmengsels volgens conclusie 7-10 van 5-240 min tot ten minste 1 dag en bij voorkeur tot ten minste 14 dagen toeneemt.

12. Werkwijze volgens conclusies 1 - 11, **met het kenmerk**, dat het tweede reactieve systeem volgens conclusie 1 bestaat uit enerzijds een keton-, anhydride-, epoxide-, een polyisocyanaat met een andere reactiviteit-, een geblokkeerde isocyanaat, en/of een cyclische carbonaatfunctie, of de verbinding met de isocyanaatfunctionaliteit uit conclusie 1 en anderzijds, een hydrazide of semicarbazide met een lagere reactiviteit of met een andere deeltjesgrootte, een amine, een gehinderde amine-, gechloreerde amine-, een met een polymer afgeschermd amine, een geblokkeerde amine, azetidine-, aspartaat-, carboxyl-, aromatische amine-, hydroxyde-, en/of melaminefunctie, en/of dat het andere reactieve systeem bestaat uit polyalkylsiloaan- of melaminefuncties welke polymeriseerbaar zijn via zelfcondensatie, en/of dat het andere reactieve systeem bestaat een onverzadigde verbinding die additiepolymerisatie ondergaat, waarbij de reactieve groepen uit het tweede reactieve systeem gekoppeld kunnen zijn aan

de verbinding met de reactieve waterstof, aan de een polyisocyanaat functionele, een polyketon functionele, een polyeoxide functionele, een polyanhydride functionele en/of een polycarbonaat functionele verbinding of polymeer van het eerste reactieve systeem of aan een andere verbinding.

13. Werkwijze volgens conclusies 1-12, **met het kenmerk**, dat het tweede reactieve systeem volgens conclusie 12 sneller reageert dan het eerste reactieve systeem in aanwezigheid van de toevoegingen volgens conclusies 2-12.

10 14. Werkwijze volgens conclusies 1-12, **met het kenmerk**, dat het tweede reactief systeem volgens conclusie 12 trager reageert dan het eerste reactieve systeem in aanwezigheid van de toevoegingen volgens conclusies 2-12.

15 15. Coating, gecoat substraat, film of vel verkregen volgens de werkwijze van conclusies 1-14.